

SPEKTROSKOPI INFRAMERAH SENYAWA KALSIUM FOSFAT HASIL PRESIPITASI

Djarwani S. Soejoko dan Sri Wahyuni

Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok, 16424, Indonesia

E-mail : djarwani@fisika.ui.ac.id

Abstrak

Sampel senyawa kalsium fosfat dibuat dari larutan ion kalsium dan ion fosfat jenuh. Eksperimen dilakukan dengan perlakuan suhu 25 °C dan 70 °C, yang dikombinasikan dengan perlakuan pH 5, 7, 9 dan 11. Hasil presipitasi larutan pada suhu 70 °C mempunyai massa relatif lebih tinggi dibanding dengan massa presipitan yang dihasilkan oleh larutan pada suhu 25 °C. Pada umumnya massa presipitan meningkat dengan kenaikan pH. Analisis sampel dilakukan dengan spektrokopi inframerah, terutama pada sampel hasil presipitasi pada suhu 70 °C. Berdasarkan derajat belah pita absorpsi fosfat ν_4 , dapat diketahui bahwa pada umumnya semua sampel mengandung kristal apatit dan yang meningkat dengan kenaikan pH larutan. Dari pemanasan sampel hasil presipitasi larutan dengan pH 11 diperoleh pula informasi bahwa molekul air, dapat berada pada permukaan kristal maupun terperangkap dalam struktur kristal.

Abstract

Infrared Spectroscopy of Precipitated Calcium Phosphate Compound. Samples of calcium phosphate compounds were produced from saturated solutions containing of calcium and phosphate ions. The experiments were carried out using solutions at temperature 25 °C and 70 °C, combined with different pH value of 5, 7, 9 and 11. Precipitation mass from solutions at 70 °C was relatively higher compare to that produced from solutions at 25 °C. It was also shown that generally the mass precipitation rose with the increasing of pH. Sample analyses were performed with the use of infrared spectroscopy, particularly for the samples produced from solutions at 70 °C. Based on the ν_4 phosphate absorption band, it was indicated that apatite crystals found in most samples which its amount gave rise to the increasing of pH. Infrared spectroscopy of the heated samples produced with pH 11 showed that water molecules could be present either at the surface of crystals or trapped in the crystal structure.

Keywords: calcium phosphates, apatite crystals, infrared spectroscopy

1. Pendahuluan

Telah diketahui bahwa komponen utama senyawa anorganik dalam jaringan keras kelompok vertebrata adalah senyawa kalsium fosfat. Kristal kalsium fosfat dalam jaringan keras tersebut dikenal sebagai kristal apatit, yang mempunyai formula berbeda dengan kristal stabil hidroksiapatit (HAP) dengan rumus kimia $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, namun mempunyai struktur kristal dasar yang sama. Struktur kristal HAP mempunyai bentuk heksagonal dengan parameter kisi $a = 9,42 \text{ \AA}$ dan $c = 6,88 \text{ \AA}$ [1]. Pembentukan kristal HAP dari fase larutan super jenuh tinggi (konsentrasi ion Ca^{2+} dan PO_4^{3-} masing-masing lebih dari 10 mM) berlangsung dalam dua tahap. Material padat pertama yang terbentuk adalah kalsium fosfat amorf (KFA) [2-6]. Tahap selanjutnya adalah konversi KFA menjadi kristal HAP. Gugus hidroksil dalam kristal HAP diperoleh dari molekul air, sehingga proses konversi KFA menjadi kristal HAP harus berlangsung dalam lingkungan air [4, 6]. Proses kristalisasi dapat ditingkatkan dengan menaikkan aktivitas ion yang bersangkutan, misalnya dengan meningkatkan laju pengadukan, menaikkan pH, menaikkan suhu, atau menghilangkan penghambat. Kehadiran makromolekul ataupun ion lain dalam larutan dapat pula berpengaruh pada proses kristalisasi. Sebagai contoh, kehadiran ion CO_3^{2-} dalam larutan akan memperlambat proses nukleasi dan pertumbuhan kristal [7]. Selain itu ion CO_3^{2-} juga mudah masuk dalam struktur kristal HAP, menggantikan ion OH^- ataupun PO_4^{3-} yang berturut-turut membentuk kristal apatit karbonat tipe A dan tipe B.

117

Dalam kesempatan ini dilaporkan hasil penelitian pembentukan kristal apatit berasal dari presipitasi larutan ion Ca^{2+} dan ion PO_4^{3-} . Eksperimen diberi perlakuan pH 5, 7, 9, dan 11, dan juga perlakuan suhu 25°C dan 70°C . Pemilihan suhu 70°C dilakukan untuk mempercepat proses presipitasi dan pembentukan kristal. Hasil presipitasi dianalisa dengan menggunakan spektrometer inframerah.

2. Metode Penelitian

Dalam eksperimen ini sampel hidroksiapatit dibuat dari larutan kalsium nitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) dan amonium dihidrofosfat $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Merck). Untuk mengontrol suasana basa digunakan amoniak NH_3 (Merck). Eksperimen dilakukan dengan menambahkan 50 ml 0.87 M larutan amonium dihidrofosfat tetes demi tetes ke dalam larutan 50 ml 0.69 M larutan kalsium nitrat. Selama eksperimen dilakukan pula pengadukan untuk mempercepat proses presipitasi. Kontrol pH dilakukan dengan menambahkan amoniak tetes demi tetes ke dalam larutan. Eksperimen pertama dilakukan pada suhu kamar sekitar 25°C , dan eksperimen kedua dilakukan dengan suhu larutan pada 70°C . Setelah proses titrasi selesai, pengadukan dilanjutkan selama 24 jam dengan suhu sama dengan pada saat berlangsung titrasi, dan ditambah lagi pengadukan selama 48 jam pada suhu kamar. Dalam kedua eksperimen *beaker* dalam keadaan tertutup dengan *aluminium foil*, kondisi larutan dibuat bervariasi dengan pH 5, 7, 9 dan 11. Hasil presipitasi dicuci dengan *aquadest* dan dikeringkan dengan dipanaskan pada suhu 100°C selama 6 jam. Khusus untuk sampel hasil eksperimen dengan pH 11 diberi perlakuan pemanasan dengan suhu 200°C , 300°C , 400°C , 450°C , dan 500°C selama 2 jam.

Analisis presipitan dilakukan dengan spektroskopi inframerah. Untuk spektroskopi inframerah, 1 mg sampel dicampur dengan 200 mg KBr, dan kemudian dibuat pelet. Pengukuran menggunakan spektroskop inframerah HITACHI 270-50, dan dilakukan dengan jangkauan bilangan gelombang $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Untuk menghilangkan absorpsi latar belakang, pelet KBr selalu disertakan pada setiap pengukuran.

3. Hasil dan Pembahasan

Massa hasil presipitasi dari larutan untuk berbagai harga pH, serta pada suhu 25°C dan 70°C , ditunjukkan dalam Tabel 1. Presipitasi dilakukan dengan larutan yang mengandung senyawa pembentuk $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dengan jumlah sama (10,7105 gr). Hubungan antara massa presipitan dengan pH dan suhu larutan dalam Tabel 1 ditunjukkan lebih jelas dalam Gambar 1. Dapat dilihat bahwa massa presipitan meningkat dengan kenaikan pH dan suhu. Selanjutnya hasil presipitasi dengan suhu 70°C dianalisa dengan menggunakan spektrometer inframerah dan difraktometer sinar X.

Tabel 1. Massa senyawa presipitan dari larutan dengan konsentrasi ion Ca^{2+} dan PO_4^{3-} sama pada suhu 25°C dan 70°C , dan dengan variasi pH.

| pH | Suhu 25°C | Suhu 70°C |
|----|-------------------------|-------------------------|
|----|-------------------------|-------------------------|

| | Massa presipitan (gr) | Persentase hasil (%) | Massa presipitan (gr) | Persentase hasil (%) | Kode sampel |
|----|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------------|
| 5 | 0,8135 | 7,60 | 1,0060 | 9,39 | I |
| 7 | 0,8640 | 8,07 | 0,9820 | 9,17 | II |
| 9 | 0,9030 | 8,43 | 1,0435 | 9,66 | III |
| 11 | 0,9115 | 8,51 | 1,0780 | 10,06 | IV |

Gambar 1. Massa presipitan senyawa kalsium fosfat dengan variasi pH pada suhu 25 °C dan 70 °C

Hasil pengukuran sampel I, II, III, dan IV dengan spektrometer inframerah ditunjukkan dalam Gambar 2. Dalam jangkauan panjang gelombang 400 – 4000 cm^{-1} , pada umumnya semua spektra mengandung pita absorpsi gugus fosfat ν_3 dan ν_4 di daerah 900 – 1200 cm^{-1} dan 550 – 650 cm^{-1} . Pita absorpsi fosfat ν_1 tampak pula dalam semua spektra sebagai pita kecil yang dapat diamati di sekitar 960 cm^{-1} , kecuali pada sampel I yang tampak di sekitar 905 cm^{-1} .

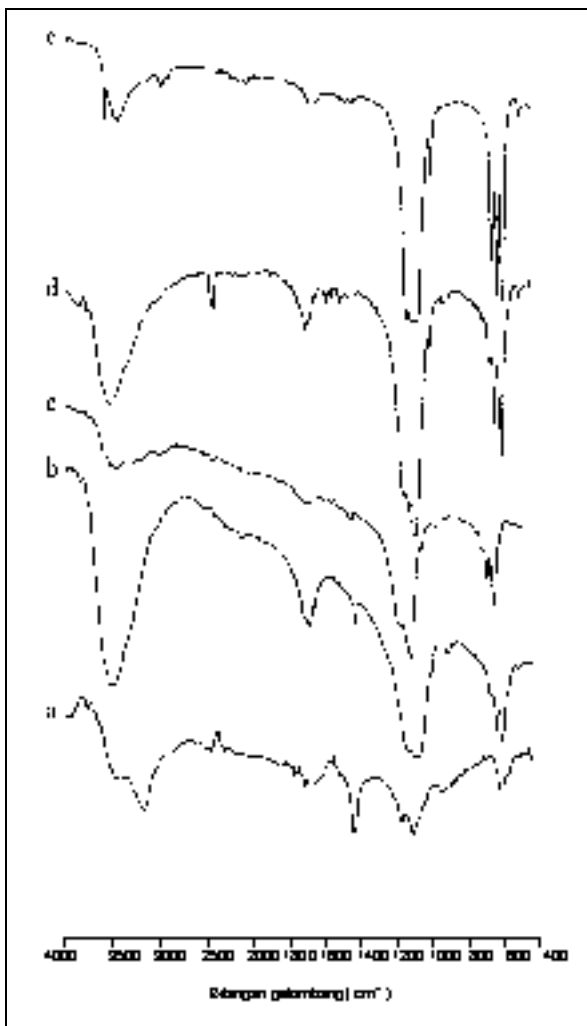
Pita absorpsi fosfat ν_3 mempunyai dua komponen, satu komponen terletak di daerah bilangan gelombang tinggi 1050 – 1200 cm^{-1} , dan komponen lain berada di daerah bilangan gelombang 900 - 1050 cm^{-1} dengan maksimum 1030 cm^{-1} . Kecuali sampel I, kedua komponen untuk semua sampel mempunyai maksimum di 1090 dan 1030 cm^{-1} , dengan intensitas komponen di daerah gelombang rendah relatif lebih kuat. Sampel I mempunyai pita absorpsi dengan intensitas paling rendah dibanding dengan sampel lain, dan mempunyai maksimum di sekitar 1060 dan 1130 cm^{-1} . Pita demikian menunjukkan bahwa sampel I mengandung senyawa kalsium fosfat yang berbeda dengan yang terkandung dalam sampel II, III, dan IV.

Kristal HAP ditandai oleh pita ν_4 dalam bentuk belah dengan maksimum pada 562 dan 602 cm^{-1} . Maksimum pada 632 cm^{-1} yang tampak menyatu dengan pita ν_4 berasal bukan dari gugus PO_4^{3-} , melainkan berasal dari gugus OH^- . Pita absorpsi fosfat ν_4 untuk sampel II, III, dan IV juga mempunyai bentuk terbelah dan mempunyai maksimum di sekitar 562 dan 600 cm^{-1} seperti pada spektrum HAP. Selain menunjukkan kehadiran kristal apatit, kadar belah pita absorpsi fosfat ν_4 juga menunjukkan kandungan fase kristal apatit dalam sampel [8]. Oleh karenanya dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa kandungan fase kristal apatit dalam sampel meningkat dengan kenaikan pH dan mulai signifikan bila larutan mempunyai pH lebih dari 5. Di lain pihak spektrum sampel I hasil presipitasi larutan dengan pH 5 mempunyai pita ν_4 dalam bentuk kontinu, yang menunjukkan bahwa sampel banyak mengandung fase amorf, ataupun dalam bentuk mikrokristal.

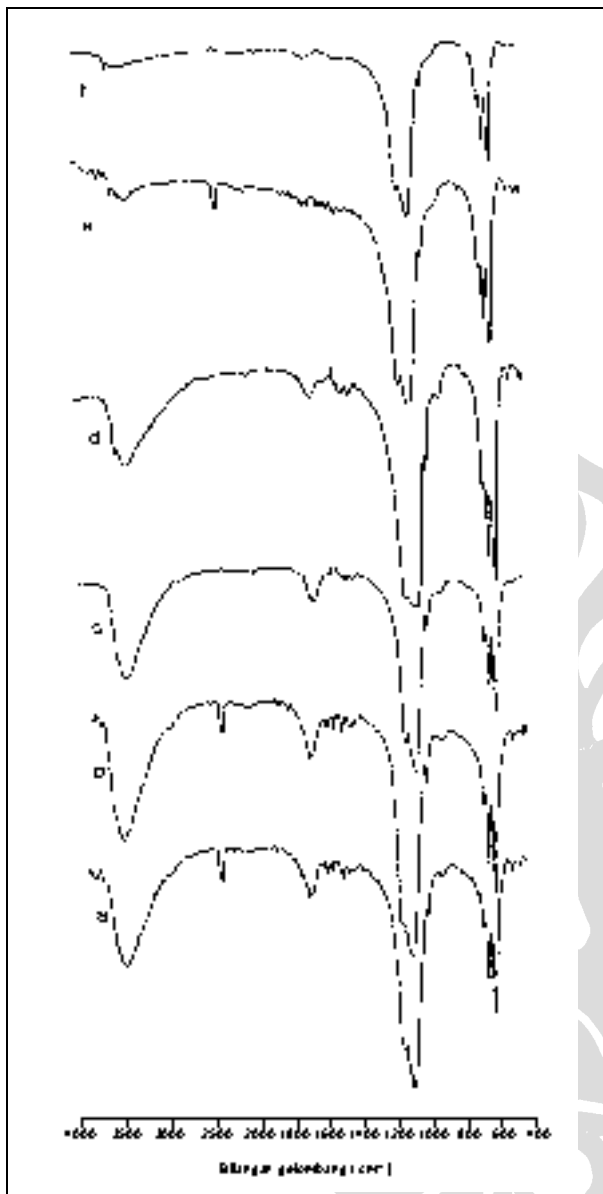
Pita ν_1 fosfat pada 960 cm^{-1} tampak hadir sebagai pita kecil dalam spektrum HAP. Pita yang sama tampak relatif lebih kecil dalam spektra sampel II, III, dan IV, dengan intensitas meningkat dengan kenaikan pH larutan. Selain itu dalam spektrum HAP terlihat pula pita absorpsi karakteristik OH disekitar 3576 cm^{-1} dan 632 cm^{-1} . Dalam spektra sampel II, III, dan IV, pita gugus OH di sekitar 630 cm^{-1} juga tampak, namun dengan intensitas yang relatif sangat rendah. Pita gugus OH disekitar 3576 cm^{-1} sudah mulai tampak dalam spektrum sampel IV, dan tidak terlihat dalam spektra sampel

II dan III. Temuan ini memperjelas bahwa kandungan HAP dalam sampel II, III, dan IV meningkat dengan kenaikan pH larutan.

Perlu diperhatikan pula kehadiran pita absorpsi karbonat di sekitar 872 cm^{-1} (ν_2) dan di daerah 1460 dan 1410 cm^{-1} (ν_3) yang tampak dalam semua spektra sampel hasil presipitasi, tetapi tidak terlihat dalam spektrum HAP. Intensitas pita karbonat menurun dengan kenaikan pH larutan, paling tinggi tampak dalam spektrum sampel I dan sangat rendah dalam spektrum sampel IV (pH 11). Dalam spektrum sampel I, intensitas pita karbonat yang tinggi disertai oleh pita fosfat dengan intensitas rendah. Disamping itu, pita ν_4 berbentuk kontinu dan tidak terbelah, menunjukkan kandungan kristal dalam sampel rendah.



Gambar 2. Spektra inframerah kalsium fosfat hasil presipitasi pada suhu $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan kondisi pH a) 5 (sampel I), b) 7 (sampel II), c) 9 (sampel III), d) 11 (sampel IV), dan e) dalam bentuk HAP.



Gambar 3. Spektra inframerah hasil pemanasan sampel IV kalsium fosfat dengan suhu a) 100 °C (sampel IVa), b) 200 °C (sampel IVb), c) 300 °C (sampel IVc), d) 400 °C (sampel IVd), e) 450 °C (sampel IVe), dan f) 500 °C (sampel IVf).

Temuan ini menunjukkan bahwa kehadiran sedikit karbonat dalam larutan dengan pH rendah (5), berpengaruh besar dalam proses presipitasi dan kristalisasi senyawa kalsium fosfat. Bentuk pita ν_3 dan ν_4 yang tidak simetri merupakan tanda bahwa senyawa kalsium fosfat tidak seluruhnya dalam bentuk amorf.

Kehadiran air dalam kristal apatit ditunjukkan oleh pita lebar di daerah $3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ dan pita kecil di sekitar 1660 cm^{-1} . Dalam kristal apatit, air dapat berada pada permukaan dan dapat pula hadir dalam kristal. Air dalam permukaan kristal apatit akan hilang dan tidak dapat balik pada pemanasan di bawah suhu $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [9]. Selain air adsorpsi, terdapat pula air dalam kristal yang akan hilang bila sampel dipanaskan di atas suhu $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sampai $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [10]. Dalam penelitian ini, untuk memperoleh informasi mengenai air dalam kristal telah dilakukan pemanasan sampel IV (hasil presipitasi larutan dengan pH 11) dengan suhu yang bervariasi. Untuk selanjutnya sampel hasil pemanasan dengan suhu $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$, dan $500 \text{ }^\circ\text{C}$ disebut sampel IVa, IVb, IVc, IVd, IVe, dan IVf. Hasil spektroskopi keenam sampel hasil pemanasan sampel IV tersebut ditunjukkan dalam Gambar 3. Pemanasan sampai dengan $500 \text{ }^\circ\text{C}$ tidak mengubah struktur pita ν_1 , ν_3 dan ν_4 fosfat. Kenaikan suhu mengakibatkan intensitas pita air di

daerah $3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ dan di daerah 1660 cm^{-1} menurun. Intensitas pita absorpsi air dalam kristal menjadi sangat rendah dan menghilang setelah sampel mengalami pemanasan di atas suhu 450°C . Disamping itu, pemanasan juga menghilangkan gugus karbonat dan HPO_4 , sehingga kandungan HAP menjadi dominan dalam sampel.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa kandungan kristal apatit dalam senyawa kalsium fosfat hasil presipitasi dipengaruhi oleh pH larutan. Kehadiran gugus karbonat dalam larutan juga berpengaruh pada presipitasi dan pertumbuhan kristal, terutama pada larutan dengan pH rendah. Disamping itu, diperoleh pula informasi mengenai kandungan air dalam kristal. Air dapat hadir pada permukaan kristal dan dapat pula terperangkap dalam kristal.

Daftar Acuan

1. K. Lonsdale, *Nature* 217 (1968) 56.
2. G.H. Nancollas, B. Tomazic, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2218.
3. A.G. Walton, W.J. Bodin, H. Furedi, A. Schwartz, *Canadian J. Chem.* 45 (1967) 695.
4. E.D. Eanes, I.H. Gillessen, A. S. Posner, *Nature* 208 (1965) 365.
5. E.D. Eanes, A.S. Posner, *Mat. Res. Bull.* 5 (1970) 377.
6. A.L. Boskey, A.S. Posner, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2313.
7. W.F. Neuman, B.J. Mulryan, *Calc. Tiss. Res.* 1 (1967) 94.
8. J.D. Termine, A.S. Posner, *Science* 153 (1966) 1523.
9. R.Z. Le Geros, G. Bonel, L. Legros, *Calc. Tiss. Int.* 26 (1978) 111.
10. D.W. Holcomb, R.A. Young, *Calc. Tiss. Int.* 31 (1980) 189.

